Beitrag zur Kenntnis
der
Configuration der Schleimsäure.

Einige Derivate des Amidoacetals.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

von der

philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt

und

nebst den beigefügten Thesen öffentlich zu vertheidigen

am 13. Januar 1894

von

Victor Hänisch
aus Euskirchen.

Opponenten:

Herr cand. chem. L. Beensch.
» » » W. L. Jennings.
» » » F. Kopisch.

Berlin 1894.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade)
Stallschreiberstrasse 45/46.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

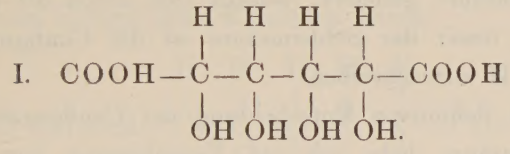
https://archive.org/details/IA41535723_0027

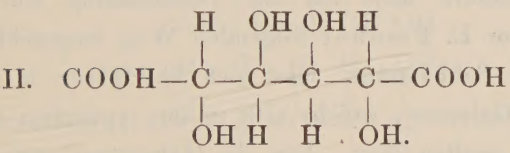
Seiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

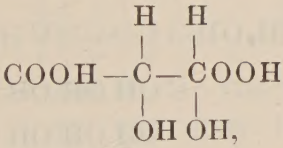
gewidmet.

Wie die Versuche von E. Fischer und J. Herz[1]) beweisen, ist die Schleimsäure ein inactives System und zwar sind folgende Configurationen möglich:





Oxydirt man die Schleimsäure, so müsste nach Formel I inactive Weinsäure entstehen:

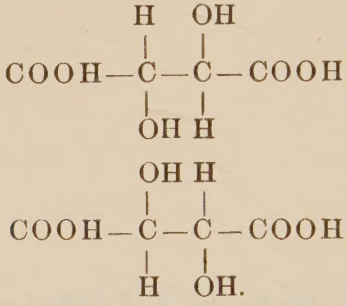


während die Formel II erwarten lässt, dass sich in

---

[1]) Berichte XXV, 1247.

gleichen Mengen rechts und links Weinsäure bilden, welche sich zur racemischen Traubensäure vereinigen:

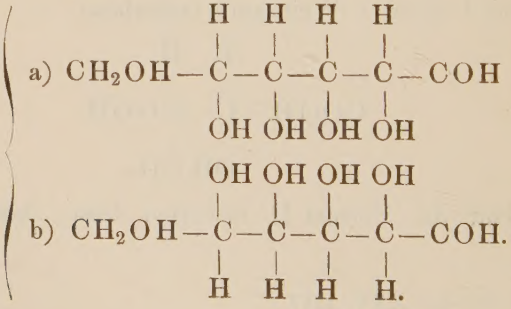


Die von Crossley angestellten Versuche haben nun bei der Oxydation der Schleimsäure ausschliesslich Traubensäure geliefert, woraus sich schon der Schluss ziehen liess: der Schleimsäure ist die Configurationsformel II zuzuschreiben.

Zur definitiven Entscheidung der Configuration der Schleimsäure habe ich auf Veranlassung von Herrn Professor E. Fischer folgenden Weg eingeschlagen.

Die Schleimsäure lässt sich überführen in die inactive Galactose, welche sich in ihre optischen Componenten spalten lässt. Für die Galactosen wären dann folgende Configurationen möglich:

I.



II.

a) $CH_2OH-\underset{OH}{\underset{|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{C}}-\underset{OH}{\underset{|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{C}}-COH$

b) $CH_2OH-\underset{H}{\underset{|}{C}}-\underset{OH}{\underset{|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{C}}-\underset{OH}{\underset{|}{C}}-COH$

Durch Anlagerung von Blausäure an die Galactose und nachfolgende Verseifung erhält man zwei Galaheptonsäuren, für welche sich nach den oben angeführten Formeln I und II folgende Configurationsformeln resp. deren Spiegelbilder annehmen lassen:

I.

α) $CH_2OH-\underset{OH}{\underset{|}{C}}-\underset{OH}{\underset{|}{C}}-\underset{OH}{\underset{|}{C}}-\underset{OH}{\underset{|}{C}}-\underset{OH}{\underset{|}{C}}-COOH$

β) $CH_2OH-\underset{OH}{\underset{|}{C}}-\underset{OH}{\underset{|}{C}}-\underset{OH}{\underset{|}{C}}-\underset{OH}{\underset{|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{C}}-COOH$

II.

α) $CH_2OH-\underset{OH}{\underset{|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{C}}-\underset{OH}{\underset{|}{C}}-\underset{OH}{\underset{|}{C}}-COOH$

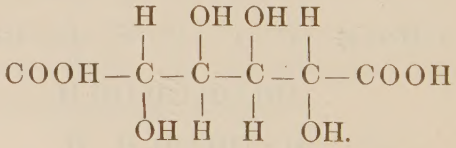
β) $CH_2OH-\underset{OH}{\underset{|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{C}}-\underset{OH}{\underset{|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{C}}-COOH$

Den beiden aus den Galaheptonsäuren durch Oxydation gebildeten zweibasischen Carboxygalactonsäuren gehören dieselben Formeln resp. deren Spiegelbilder zu, wenn wir die Gruppe CH_2OH durch die Carboxylgruppe ersetzen.

Angenommen Schleimsäure besässe die Formel I, so müsste eine der beiden Carboxygalactonsäuren, nämlich das System α inactiv und das andere β activ sein.

Entspricht dagegen die Configuration II der Schleimsäure, so müssen beide Carboxygalactonsäuren activ sein, wie es obige Formeln α, β II darthun.

In der nachfolgenden Abhandlung wird nun gezeigt, dass beide zweibasischen Säuren optisch activ sind, es kommt also für ihre Configuration nur das System II in Betracht. Dasselbe gilt natürlich auch für die beiden Galaheptonsäuren und die oben angeführte Formel II entspricht der Configuration der Galactose, mithin auch der Schleimsäure. Die Configuration der Schleimsäure ist also folgende:



β. Galaheptonsäurephenylhydrazid.

Kiliani gewann durch Anlagerung von Blausäure an Galactose nur eine Carbonsäure, indem er das zuerst entstandene Amid in das basische Kalksalz verwandelte und letzteres mit Oxalsäure zersetzte. Diese Säure nenne ich die α-Galaheptonsäure. Ihr Isomeres, die β-Galaheptonsäure, befindet sich in der Mutterlauge. Zur Isolirung derselben benutzte ich das gut krystallisirende Phenylhydrazid und schlug hierfür folgendes Verfahren ein:

100 g reine Galactose werden in 150 g Wasser gelöst und in eine Stöpselflasche von circa 300 ccm Inhalt gebracht. Nachdem die Lösung Zimmertemperatur erlangt hat, wägt man 20 g wasserfreie Blausäure zu. Einige Tropfen Ammoniak erleichtern den Eintritt der Reaction. Hierauf lässt man die durchgeschüttelte Flüssigkeit 24 Stunden in kaltem Wasser stehen. Dabei scheidet sich das graugelb gefärbte Amid der α-Galaheptonsäure ab, welches abfiltrirt wird.

Die Mutterlauge bleibt noch 24 Stunden stehen und wird sodann zur Verseifung der Amide und Spaltung der Ammoniaksalze mit einer Lösung von 100 g Barythydrat in 500 g Wasser in einer Porzellanschaale so lange unter Umrühren gekocht, bis kein Ammoniak

mehr entweicht. Hierauf wird der Baryt mit Schwefelsäure quantitativ gefällt, die filtrirte Lösung mit Thierkohle behandelt und nach abermaligem Filtriren in einer Schaale zum Syrup eingedampft. Derselbe enthält neben anderen unbedeutenden Produkten wenig α-Galaheptonsäure und die Gesammtmenge der β-Galaheptonsäure. Er wird nun mit der $^2/_3$fachen Menge seines Gewichtes reinen Phenylhydrazins und der dreifachen Menge Wasser in einer Kochflasche 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die nach einiger Zeit sich abscheidenden Krystalle von α-Galaheptonsäurehydrazid werden nach dem völligen Erkalten der Lösung abfiltrirt.

Die Mutterlauge wird sodann in einer Porzellanschaale eingedampft und nach dem Erkalten mit Aether gut ausgeschüttelt, damit das überschüssige Phenylhydrazin in Lösung geht. Der Niederschlag wird sodann abgesaugt und mit Aether gewaschen.

Nach dem Trocknen auf Thontellern wird das gelblich gefärbte Produkt behufs Reinigung in heissem Wasser gelöst und mit Thierkohle gekocht. Ist das Filtrat nicht zu verdünnt, so scheidet sich jetzt auf Zusatz von heissem absolutem Alkohol beim Erkalten das Hydrazid der β-Galaheptonsäure in glänzend weissen Nadeln aus von der Zusammensetzung $C_{13}H_{21}N_2O_7$.

Für die Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,2477 g angewandte Substanz gaben bei 763 mm Druck und 17° C. 18,4 ccm Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden
N	8,83	8,65 pCt.

0,2891 g Substanz gaben 0,5156 g Kohlensäure und 0,1687 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	48,41	48,63 pCt.
H	6,62	6,46 »

Ferner gaben 0,2823 g Substanz 0,5033 g Kohlensäure und 0,1667 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	48,41	48,60 pCt.
H	6,62	6,55 »

Das erhaltene Hydrazid unterscheidet sich von dem isomeren Hydrazid dar α-Galaheptonsäure durch die grössere Löslichkeit und niedrigern Schmelzpunkt. Während letzteres bei 218—220° schmilzt und zur Lösung die 25fache Menge heissen Wassers erfordert, schmilzt diese Verbindung beim raschen Erhitzen bei 180—182° ebenfalls unter Gasentwicklung.

Ferner löst sie sich in 4 Theilen heissen Wassers rasch und vollkommen auf.

In heissem Alkohol ist dieselbe schwer löslich.

In Aether ist das Hydrazid so gut wie unlöslich.

Da das Hydrazid das einzig krystallisirende Derivat der β-Galaheptonsäure ist, so habe ich zu seiner näheren Charakterisirung das optische Verhalten geprüft. Der Körper dreht in wässeriger Lösung nach links.

0,3315 g β-Hydrazid wurden in $3^1/_2$ ccm Wasser heiss gelöst, mit wenig Thierkohle gekocht, wodurch die anfangs etwas gelb gefärbte Lösung farblos wurde. Bei der optischen Prüfung drehte die Lösung nach links und zwar 0,68° im 1 dcm-Rohr.

Darstellung der β-Galaheptonsäure.

Zur Darstellung von β-Galaheptonsäure diente das von E. Fischer und Passmore für Mannoheptonsäurehydrazid angegebene Verfahren.

5 g Hydrazid wurden mit 10 g reinem Bariumhydroxyd und 50 g Wasser $^3/_4$ Stunden gekocht. Die erkaltete Lösung wird etwa 5 Mal ausgeäthert, bis sich nämlich kein Phenylhydrazin in der ätherischen Lösung mehr nachweisen lässt, sodann sammt dem ausgeschiedenen Baryt zum Sieden erhitzt und letzterer mit Schwefelsäure quantitativ gefällt. Das Filtrat hinterliess beim Eindampfen einen Syrup, welcher ein Gemisch von β-Galaheptonsäure und ihres Lactons ist. Derselbe konnte bisher nicht krystallisirt erhalten werden; dasselbe galt von den Salzen der β-Galaheptonsäure mit Cadmium, Calcium und Barium, welche auf gewöhnliche Art hergestellt, in Wasser leicht lösliche Syrupe sind.

Umwandlung der β-Galaheptonsäure in die α-Säure.

Dieselbe gelang nach dem bekannten Verfahren durch Erhitzen mit Pyridin. 1 g der syrupförmigen, aber aus dem reinen Phenylhydrazid dargestellten β-Säure, wurde mit 1 g reinem Pyridin und 5 g Wasser im zugeschmolzenen Rohr 3 Stunden im Oelbad auf 135—140° erwärmt, dann der Inhalt des Rohres in eine Schaale gespült und mit überschüssigem Bariumhydroxyd 1 g so lange gekocht, bis der Geruch nach Pyridin verschwunden war. Nachdem der Baryt mit

Schwefelsäure quantitativ gefällt, wurde das Ganze mit Thierkohle behandelt und das Filtrat zum Syrup eingedampft.

Zur Erkennung der α-Galaheptonsäure diente das schwer lösliche Phenylhydrazid. Zu diesem Zwecke verdünnte ich den Syrup mit der gleichen Menge Wasser, setzte die halbe Gewichtsmenge Phenylhydrazin zu und erhitzte 1 Stunde auf dem Wasserbade. Dabei schied sich bald das schwer lösliche Hydrazid ab.

Zur Reinigung wurde dasselbe in der 25fachen Menge Wasser in der Siedehitze gelöst, mit wenig Thierkohle entfärbt und filtrirt.

Beim Erkalten schied sich das Hydrazid der α-Galaheptonsäure in farblosen Kryställchen ab und wurde durch Schmelzpunkt, gefunden bei 218°, und durch Löslichkeit in der 25fachen Menge heissen Wassers erkannt.

α-Carboxygalactonsäure.

Da die von Kiliani[1]) dargestellte und von ihm Carboxygalactonsäure genannte 2basische Säure nicht auf ihre optischen Eigenschaften geprüft war, stellte ich aus dem Amid der α-Galaheptonsäure das Lacton und hieraus durch Oxydation die Carboxygalactonsäure her. Ich folgte hierbei der Vorschrift Kiliani's und erhielt die Säure in schönen, weissen Kryställchen mit dem Schmelzpunkt 171°.

[1]) Berichte XXII, 522.

Bei der optischen Bestimmung zeigte sich die Lösung der Substanz, welche das spec. Gewicht 1,0232 besass und 1,0003 g Säure in 14,5571 g Wasser gelöst enthielt, mithin 6,8715procentig war, rechtsdrehend und zwar 0,54° bei 29° C. im 1 dcm-Rohr.

Daraus berechnet sich die spez. Drehung

$$[\alpha]_D^{29°} = +7{,}68.$$

Nach $1^1/_2$ Tagen war die Drehung stärker und betrug 1,06° nach rechts.

Daraus berechnet sich die spez. Drehung

$$[\alpha]_D^{19°} = +15{,}07.$$

Worauf diese Aenderung der Drehung beruht, wurde nicht festgestellt.

β-Carboxygalactonsäure.

Die Darstellung verläuft ebenso wie bei der α-Säure. 5 g der als Syrup erhaltenen β-Galaheptonsäure werden mit der $1^1/_2$fachen Menge Salpetersäure vom spez. Gewichte 1,2 im Wasserbade 24 Stunden auf 50° erwärmt. Die Salpetersäure wird sodann unter Umrühren auf dem Wasserbade verjagt und der Rückstand nach Verdünnen mit Wasser zum Syrup eingedampft. Letzterer wird in 250 g Wasser gelöst und in der Siedehitze mit Calciumcarbonat neutralisirt. Behandelt man die gelbrothe Lösung mit Thierkohle, so scheidet sich innerhalb 12 Stunden aus dem Filtrat ein Theil des Kalksalzes ab. Um den Rest desselben zu gewinnen, wird die Mutterlauge auf $^1/_3$ ihres Volumens eingedampft. Das so erhaltene Produkt ist schwach gelb gefärbt. In

Wasser ist es so schwer löslich, dass es sich nicht daraus umkrystallisiren lässt. Zu seiner Reinigung wurde deshalb folgender Umweg eingeschlagen. Das fein gepulverte Kalksalz wird allmälig in eine heisse Lösung von der berechneten Menge Oxalsäure eingetragen und das Gemisch noch eine Stunde digerirt, bis das anfangs durch partielle Schmelzung zusammengeballte Produkt in ein krystallinisches Pulver von Calciumoxalat verwandelt war. Hierauf wird die Lösung mit Thierkohle behandelt und filtrirt. Das bis auf etwa 200 ccm verdünnte Filtrat wird mit Calciumcarbonat wieder in der Siedehitze neutralisirt und heiss filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich das Kalksalz als nahezu farbloses krystallinisches Pulver aus.

Das Salz hat die Zusammensetzung $C_7H_{10}O_9Ca + 2\,H_2O$.

Das Krystallwasser entweicht bei 130°.

0,445 g Kalksalz verloren bei 130° 0,0513 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	11,46	11,52 pCt.

Das bei 130° getrocknete Kalksalz hat die Zusammensetzung $C_7H_{10}O_9Ca$.

0.3937 g Substanz gaben 0.1917 g Calciumsulfat.

Ber. für $C_7H_{10}O_9Ca$		Gefunden
Ca	14.38	14.30 pCt.

0.3767 g wasserfreies Salz gaben 0.4203 g Kohlensäure und 0.1219 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	30.21	30.42 pCt.
H	3.59	3.58 »

Aus dem Kalksalze die freie Säure krystallisirt zu erhalten, gelang mir nicht. Deshalb diente für die optische Bestimmung das Kalksalz, welches in überschüssiger Salzsäure gelöst wurde. 0.4224 g krystallwasserhaltiges Kalksalz wurden in 4 ccm 5 procentiger Salzsäure heiss gelöst. Da die Lösung etwas röthlich gefärbt war, wurde sie durch Kochen mit wenig Thierkohle entfärbt. Die Lösung drehte im 1 dcm-Rohr 2.74^0 nach rechts.

Einige Derivate des Amidoacetals.

Durch Einwirkung von kalter rauch. Salzsäure auf Amidoacetal erhielt E. Fischer[1] den Amidoaldehyd.

Das Amidoacetal ist ein sehr reactionsfähiger Körper, aus welchem sich durch Einführung anderer Gruppen die verschiedensten Substitutionsprodukte darstellen lassen, die dann durch starke Salzsäure wiederum in den entsprechenden Aldehyd übergeführt werden können. So erhielt E. Fischer[2] durch Methylirung des Acetals das Acetalmonomethylammoniumjodid und hieraus durch Behandeln mit Chlorsilber das Chlorid $(CH_3)_2NCl \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ her.

Durch Einwirkung von rauch. Salzsäure auf letzteres gewann er den Aldehyd und gab dem hieraus dargestellten Platindoppelsalz die Zusammensetzung:

$$[(CH_3)_2NCl \cdot CH_2 \cdot CHO]_2PtCl_4 + 2\,H_2O.$$

Neu hat Berlinerblau[3] durch Combination von Chloracetal mit Trimethylamin das Acetalmethylammo-

[1] Ber. XXVI, 92.
[2] Ber. XXVI, 464.
[3] Ber. XVII, 1175.

niumchlorid dargestellt, und erhielt aus letzterem durch Digeriren mit Silberoxyd und Uebersättigen mit Salzsäure ein Produkt, welches er ebenfalls als quaternäre Ammoniumverbindung auffasste, ohne allerdings den experimentellen Beweis dafür zu liefern.

Er beschränkt seine Beobachtung auf die Darstellung und Analyse eines Platindoppelsalzes, für welches er trotz der wenig übereinstimmenden Werthe des Versuchs und der Rechnung die wasserfreie Formel $[(CH_3)_3N . Cl . CH_2CHO]_2PtCl_4$ ableitete. Auch in seinen Angaben über die äusseren Eigenschaften des Platinsalzes stimmte er mit denen E. Fischer's nicht überein, so dass es sehr fraglich schien ob die Verbindung Berlinerblau's wirklich die von ihm angegebene Struktur besitze.

Auf Veranlassung von Herrn Professor E. Fischer habe ich die Angaben Berlinerblau's controllirt und dabei gefunden, dass dieselben in verschiedener Beziehung zu modifiziren sind und dass die auf verschiedenem Wege von E. Fischer und Berlinerblau gewonnenen Präparate identisch sind.

Bei dieser Gelegenheit habe ich auch einige andere Derivate des Amidoaldehyds und Amidoacetals dargestellt. Dahin gehören die später beschriebenen Methylderivate Mono- und Di-Methylamidoacetal, ferner der Benzylamidoacetaldehyd. Den Schluss bildet die Beschreibung einer Substanz, welche nach ihrer Zusammensetzung als Acetalsulfid zu bezeichnen ist und die sehr leicht aus Chloracetal und Kaliumsulfid gewonnen wird, wiederum ein Beweis dafür, dass das Chloracetal ein vortreffliches Ausgangsmaterial ist für die Bereitung von Acetal- und Aldehydderivaten.

Trimethylamidoacetaldehyd nach der Vorschrift von Berlinerblau dargestellt.

Um das oben erwähnte, von Berlinerblau beschriebene, aldehydartige Präparat zu gewinnen, folgte ich genau seiner Vorschrift, nur mit dem Unterschiede, dass die quaternäre Acetalverbindung nicht aus Chloracetal und Trimethylamin, sondern nach dem Verfahren von E. Fischer [1]) durch Methylirung des Amidoacetals bereitet wurde.

10 g reines Acetaltrimethylammoniumjodid wurden in 20 ccm Wasser gelöst und solange mit feuchtem Silberoxyd geschüttelt, bis sich kein Jod mehr nachweisen liess. Das Filtrat wurde mit 15 g Baryt $^1/_2$ Stunde gekocht. Zur Entfernung des Baryts schrieb Berlinerblau Einleiten von Kohlensäure vor; da aber hierbei ein Theil des Baryts offenbar als organisches Salz in Lösung bleibt, so wurde aus der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit der Rest des Baryts quantitativ mit Schwefelsäure gefällt. Das zum Syrup eingedampfte Filtrat scheidet bald das Hydrochlorat ab.

Zum Vergleich mit dem Präparate von E. Fischer wurde auf gewöhnliche Weise das Platindoppelsalz hergestellt und zur Reinigung mehrere Male aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Zur Analyse wurde das Salz über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet und besass, genau wie das Präparat von E. Fischer, die Zusammensetzung:

$$[(CH_3)_3 N Cl . CH_2 . COH]_2 PtCl_4 + 2H_2O.$$

[1]) Ber. XXVI, 464.

Das Krystallwasser entwich nach mehrstündigem Trocknen bei 105°.

0.3029 g Substanz verloren bei 105° 0.0165 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	5.55	5.44 pCt.

0.3092 g Substanz verloren bei 105° 0.0175 g Krystallwasser.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	5.55	5.65 pCt.

0.2917 g bei 105° getrockneter Substanz gaben 0.0933 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
Pt	31.86	31.98 pCt.

Nach diesen Bestimmungen sind also die Angaben von Berlinerblau über die Zusammensetzung des Platinsalzes zu modifiziren, und es fällt hierdurch auch die vermeintliche Differenz zwischen seinem und dem von E. Fischer beschriebenen Produkte fort. Um aber völlige Sicherheit über die Identität der beiden Präparate zu erhalten, schien noch der krystallographische Vergleich erforderlich.

Hr. Dr. Rinne, Assistent am mineralogischen Institut der hiesigen Universität, welcher auch das E. Fischer'sche Präparat krystallographisch untersuchte, hatte auch die Güte, diese Ergänzungsarbeit auszuführen. Nach seinen Beobachtungen sind die Krystalle der auf verschiedenem Wege dargestellten Platindoppelsalze völlig identisch.

Methylamidoacetal.

Einfache Alkylderivate des Amidoacetals sind bisher nicht bekannt. Sie bilden sich unzweifelhaft beim Behandeln der Base mit Jodmethyl. Aber aus dem hierbei entstehenden Gemisch sind die einzelnen Produkte schwierig zu isoliren. Ich habe deshalb vorgezogen, das Monomethylamidoacetal analog der nicht methylirten Base aus Chloracetal und Methylamin darzustellen.

Gleiche Gewichtsmengen Chloracetal und käufliche 33 procentige wässrige Methylaminlösung werden gemischt und soviel absoluter Alkohol zugesetzt, bis eine klare Lösung erzielt ist. Hierauf erhitzt man im geschlossenen Rohre im Oelbad auf 125° 10 Stunden lang. Die Flüssigkeit färbt sich dabei dunkel. Der Alkohol wird nun zuerst im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur, dann zum Schluss aus einem auf 30° erwärmten Wasserbade abdestillirt. Den Rückstand versetzt man mit etwas Wasser und extrahirt mit Aether, um etwa entstandene Diacetalverbindungen zu entfernen. Das Methylamidoacetal bleibt dabei in Wasser gelöst. Um es aus der wässrigen Lösung abzuscheiden, setzt man viel festes Kaliumcarbonat zu, nimmt die ölig abgeschiedene Base mit Aether auf, verdampft letzteren und fraktionirt den Rückstand. Zwischen 160—170° destillirt die Base als fast farblose Flüssigkeit über, welche dem Amidoacetal sehr ähnlich ist und sich insbesondere in Wasser leicht löst. Für ihre genauere Untersuchung reichte das ziemlich theuere Material nicht aus, und habe ich mich daher beschränkt, ihre

Zusammensetzung durch das Platindoppelsalz festzustellen. Das Platinsalz,

$$[HCl . NH(CH_3)CH_2 . CH(OC_2H_5)_2]_2 PtCl_4,$$

krystallisirt in flachen Prismen oder Tafeln; ist in kaltem Wasser leicht löslich, ebenso in heissem absoluten Alkohol. In Aether dagegen ist es schwer löslich.

Zur Analyse wurde das Salz über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

0.3075 g Substanz gaben 0.0856 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
Pt	27.69	27.83 pCt.

0.3596 g Substanz gaben 0.4396 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	30.25	30.23 pCt.

0.2614 g Methylamidoacetal $NH(CH_3)CH_2.CH(OC_2H_5)_2$ gaben 0.2722 g Wasser und 0.5440 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden
H	11.56	11.55 pCt.
C	57.14	56.73 »

Dimethylamidoacetal.

Für die Bereitung dieser Verbindung bin ich von dem leicht zu gewinnenden Acetaltrimethylammoniumjodid ausgegangen. Aus den Versuchen A. W. v. Hofmann's ist bekannt, dass die quaternären Basen beim Destilliren zerfallen und dabei in die tertiäre Verbindung übergehen. Man durfte dementsprechend erwarten, dass auch das Acetaltrimethylammoniumhydroxyd in der

Wärme in Methylalkohol und Dimethylamidoacetal sich zersetzen würde. Dieses ist auch der Fall, aber der Vorgang ist kein glatt verlaufender und daher die Ausbeute an tertiärer Base gering.

Ein Theil Acetaltrimethylammoniumjodid wird in der doppelten Menge Wasser gelöst und so lange mit feuchtem Silberoxyd geschüttelt, bis sich keine Jodreaction mehr zeigt. Nach dem Verdampfen im Vacuum wird der erhaltene Syrup aus einem auf 120—130° erhitzten Oelbad fraktionirt und aus dem Destillat die Base durch Kaliumcarbonat abgeschieden. Das abgeschiedene Oel wird mit Aether extrahirt und letzterer verdampft. Da für die genauere Untersuchung das Material nicht ausreichte, führte ich die erhaltene Base in ihr Platindoppelsalz über, indem ich dieselbe in absolutem Alkohol löste und nach Zusatz einiger Tropfen alkoholischer Salzsäure mit Platinchloridlösung versetzte. Auf Zusatz von Aether schied sich das Salz in der Kälte bald in goldgelben Blättchen ab, leicht löslich in kaltem Wasser wie in heissem absolutem Alkohol. In Aether dagegen ist es schwer löslich. Um das Platinsalz zu reinigen, löst man es in wenig absolutem Alkohol und versetzt die Lösung mit absolutem Aether.

Das Platindoppelsalz hat die Zusammensetzung:

$$[HCl\,N(CH_3)_2CH_2\,.\,CH(OC_2H_5)_2]_2PtCl_4.$$

0.3075 g Substanz gaben 0.0829 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
Pt	26.63	26.95 pCt.

0.3082 g Substanz gaben 0.1554 g Wasser und 0.2964 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden
C	26.22	26.21 pCt.
H	5.46	5.58 »

Benzylamidoacetaldehyd.

Durch Reduction von Benzalacetalamin mittelst Natrium in alkoholischer Lösung erhielt E. Fischer[1]) das entsprechende Benzylderivat:

$$C_6H_5CH_2 . NH . CH_2CH(OC_2H_5)_2.$$

Er beobachtete ferner, dass dasselbe durch starke Salzsäure zerlegt wurde und ein Produkt lieferte, welches nach seinen reducirenden Eigenschaften zu schliessen, der Aldehyd zu sein schien. Das bei diesem Vorgang entstehende Produkt habe ich untersucht und als Benzylamidoacetaldehyd erkannt.

1 g Benzylacetalamin wird unter starkem Kühlen in 6 Theile abgekühlte rauchende Salzsäure tropfenweise eingetragen und die Lösung $^3/_4$ Stunde im Rohr auf 50° erhitzt. $^1/_{10}$ ccm der Flüssigkeit reducirte dann die 12 fache Menge Fehling'scher Lösung. Jetzt verdampft man im Vacuum bei 40° zum Syrup und lässt denselben im Vacuum über Schwefelsäure krystallisiren. Die nach einiger Zeit sich abscheidenden farblosen Krystalle sind das salzsaure Salz des Benzylamidoacetaldehyds. Da dasselbe sich nur schwierig umkrystallisiren lässt, so wurde es nach dem Abpressen in Fliesspapier und völligem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum direkt für die Analyse verwandt.

---

[1]) Ber. XXVI, 467.

Das Resultat derselben führte zur Formel:

$C_6H_5CH_2 . NHCH_2COH . HCl + H_2O.$

0.2864 g gaben 0.1995 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	17.44	17.21 pCt.

0.3215 g Substanz gaben 0.2016 g Wasser und 0.6277 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden
C	53.07	53.24 pCt.
H	6.87	6.96 »

0.3081 g Substanz gaben bei 756 mm Druck und 18° C. 17.8 ccm Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden
N	6.87	6.67 pCt.

Leider war die direkte Bestimmung des Krystallwassers nicht möglich, da das Salz höhere Temperaturen nicht verträgt.

Durch seine Fähigkeit, Fehling'sche Lösung zu reduciren, giebt sich das Benzylamidoacetaldehyd als Analogon des einfachen Amidoaldehyd zu erkennen. Gleich letzterem ist er auch unbeständig gegen Alkalien. Versetzt man nämlich das salzsaure Salz mit überschüssiger Natronlauge, so scheidet sich bald ein Oel ab, welches durch Aether extrahirt werden kann und nach dem Verdampfen des letzteren kaum noch Fehling'sche Lösung reducirt.

Offenbar bildet sich dieses Oel aus dem zuerst gebildeten Benzylamidoacetaldehyd. Was für ein Produkt entsteht, ist bisher nicht aufgeklärt.

Acetalsulfid.

Der Versuch, aus Chloracetal und Kaliumsulfhydrat analog der Bildungsweise der Mercaptane einen einheitlichen Körper zu erhalten, gelang nicht. Wohl aber erhielt ich einen Schwefelkörper, das Acetalsulfid

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2 \\ CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2 \end{matrix}$$

als ich Chloracetal mit Kaliumsulfidlösung im zugeschmolzenen Rohr auf 115—120° erhitzte.

10 g Chloracetal versetzte ich mit 15 g einer Kaliumsulfidlösung, welche ich darstellte, indem ich 7.5 g Kalihydrat in der gleichen Menge Wasser löste, mit Schwefelwasserstoff sättigte und hierauf die gleiche Menge Kalihydrat wie vorher zugab. Zu dem vorher erwähnten Gemische von Chloracetal und Kaliumsulfidlösung gab ich noch soviel absoluten Alkohol zu, bis eine klare Lösung vorhanden war und erhitzte dann 9 — 10 Stunden im zugeschmolzenen Rohr im Oelbad auf 115 — 120°. Sodann wird der Alkohol verdampft und der mit Wasser verdünnte Rückstand mit Aether extrahirt. Nachdem der letztere verdunstet ist, bleibt ein röthlich gefärbtes Oel zurück, welches nach mehrmaligem Fraktioniren im Vacuum farblos wird.

Das schwach aromatisch riechende Oel siedet im Vacuum bei 22 mm Druck bei 160—164° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.2137 g Substanz gaben 0.1983 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
S	12.03	12.72 pCt.

0.2830 g Substanz gaben 0.5614 g Kohlensäure und 0.2546 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	54.13	54.09 pCt.
H	9.77	9.96 »

Vorstehende Untersuchung wurde im ersten chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin bei Anfang des W.-S. 1892/93 begonnen und Anfang W.-S. 1893/94 zu Ende geführt.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Emil Fischer sage ich auch an dieser Stelle für die mir so reichlich zugekommene Unterstützung meinen innigsten Dank.

Thesen.

I.

Die Anschauungen Demokrits in Bezug auf die Zusammensetzung der Materie stehen unseren heutigen Ansichten auf diesem Gebiete am nächsten.

II.

Die abnormen Gasvolumengewichte sind auf Dissociation zurückzuführen.

III.

Die Chinone sind als Diketone aufzufassen.

Vita.

Natus sum Victor Haenisch, Euskirchensis, die XVII. mensis Octobris a. h. s. LXXI. patre Carolo, matre Bertha e gente Hager.

Fidei addictus sum evangelicae. Primis litterarum elementis imbutus, inter discipulos progymnasii Euskirchensis, deinde Marcoduri gymnasii receptus ibique maturitatis testimonium adeptus sum. Per septem semestria in universitatibus Munichensi, Wuerzburgensi, Berolinensi studiis me dedi cum aliis tum chemicis, physicis, technicis, mineralogicis, philosophicis.

Docuerunt me viri illustrissimi:
de Baeyer, Carriere, Fischer, Lommel, Medicus, de Pechmann, Roentgen, de Sandberger, Tafel, Wislicenus.

Exercitationibus in laboratoriis chemicis virorum praeclarissimorum de Baeyer, de Pechmann, Fischer interfui physicisque experimentis in laboratorio doctissimi professoris Roentgen me dedi.

Quibus omnibus viris optime de me meritis gratias ago semperque habebo quam maximas.